

### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

### (43) 国際公開日 2004 年7 月22 日 (22.07.2004)

# **PCT**

## (10) 国際公開番号 WO 2004/060655 A1

(KANAGAWA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒595-0066 大阪府

泉大津市 普原町 10-38-301 Osaka (JP). 丹羽 俊夫 (NIWA,Toshio) [JP/JP]; 〒595-0065 大阪府

泉大津市 若宮町 1-24-5 Osaka (JP). 玉木 淑文(TAMAKI.Toshihumi) [JP/JP]: 〒584-0071 大阪府 富

田林市 藤沢台 2-2-3 7 9 Osaka (JP).

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 5/18, 27/40, C08G 18/10

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/016476

(22) 国際出願日:

2003年12月22日(22.12.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願 2002-379816

2002年12月27日(27.12.2002) 月

音 (74) 代理人: 志賀 正武 , 外(SHIGA,Masatake et al.); 〒 104-8453 東京都 中央区 八重洲2丁目3番1号 Tokyo

(JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社加平 (KAHEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒590-0532 大阪府泉南市北野一丁目5番17号 Osaka (JP). 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告書
- 補正書・説明書

補正されたクレーム・説明書の公開日: 2004年10月21日

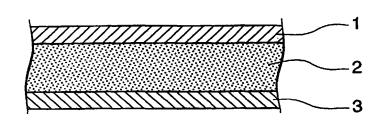
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田所茂 (TA-DOKORO, Shigeru) [JP/JP]; 〒590-0532 大阪府 泉南市北野1丁目5番17号 Osaka (JP). 金川 善典

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYURETHANE FOAM SHEET AND PROCESS FOR PRODUCING LAYERED SHEET WITH THE SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタン発泡体シート及びそれを用いた積層体シートの製造方法



(57) Abstract: A polyurethane foam sheet which is applicable to artificial leathers, synthetic leathers, cushioning materials, and the like for use in various applications; and a process for producing a layered sheet which comprises using the polyurethane foam sheet. The polyurethane foam sheet is produced by mixing a thermally molten hot-melt urethane prepolymer (A) having an isocyanate group at a molecular end with a compound (B) having

prepolymer (A) having an isocyanate group at a molecular end with a compound (B) having at least two groups having active hydrogen to obtain a liquid mixture, applying the liquid mixture in a sheet form to a substrate, and bringing the sheet-form liquid mixture obtained into contact with water vapor or moisture (water) to foam the liquid mixture by the action of water. A third substrate is laminated to the polyurethane foam sheet to produce a layered sheet.

↑ (57) 要約: 各種用途に使用される人工皮革、合成皮革、クッション材などに適用可能なポリウレタン発泡体シート、及びそれを用いた積層体シートの製造方法を提供する。加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A)と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気あるいは湿気(水)を接触させて前記液状混合物を水発泡させてポリウレタン発泡体シートを製造する。酸ポリウレタン発泡体シートに、第三の基材を貼り合わせて積層体シートを製造する。





#### 補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲 [2004年6月14日(14.06.04) 国際事務局受理:出願 当初の請求の範囲1—4及び8-13は補正された;出願当初の請求の範囲14及び15 は取り下げられた;他の請求の範囲は変更なし。(4頁)]

1. (補正後) 加熱溶融させた、1,000~10,000の範囲の数平均分子量 (Mn) を有し、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー (A) と、ジオール (B) とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させるポリウレタン発泡体シートの製造方法であって、

前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基当量に対する、前記ジオール(B)の活性水素原子含有基当量の比[イソシアネート基当量/活性水素原子含有基当量]が、1.5~20.0の範囲であることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの製造方法。

2. (補正後) 加熱溶融させた、1,000~10,000の範囲の数平均分子量 (Mn) を有し、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A) と、ジオール(B) とを混合させて得られた液状混合物を、第一の雕型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成し、前記雕型性基材の片面又は両面に水蒸気を接触させて前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材に挟まれた前記シート状物を水発泡させるポリウレタン発泡体シートの製造方法であって、

前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基当量に対する、前記ジオール(B)の活性水素原子含有基当量の比[イソシアネート基当量/活性水素原子含有基当量]が、1.5~20.0の範囲であることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの製造方法。

25

20

10

15

3. (補正後) 加熱溶融させた、1,000~10,000の範囲の数平均分子量 (Mn) を有し、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A) と、ジオール(B) とを混合させて得られた液状混合物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成

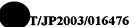
25

し、前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材のいずれか一方を剥離して、 前記シート状物に直接水蒸気を接触させて前記シート状物を水発泡させるポリウ レタン発泡体シートの製造方法であって、

前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基当量に対す る、前記ジオール(B)の活性水素原子含有基当量の比[イソシアネート基当量 /活性水素原子含有基当量]が、1.5~20.0の範囲であることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの製造方法。

- 4. (補正後) 前記液状混合物が、前記加熱溶融させたホットメルトウレタンプ 10 レポリマー(A)、前記ジオール(B)と、さらにウレタン化触媒(C)を混合 させて得られたものである請求項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン 発泡体シートの製造方法。
- 5. 前記ホットメルトウレタンプレポリマー (A) が、加水分解性アルコキシ 15 シリル基をも有するホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) である、請求 項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。
- 6. 前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)におけるイソシアネート基 含有量が0.5~10.0重量%の範囲である、請求項1ないし3の何れか一項 20 に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。
  - 7. 前記ウレタンプレポリマー (A) が、100~100,000mPa・s の範囲のコーンプレート粘度計にて測定した125℃における溶融粘度を有する、請求項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。
  - 8. (補正後) 加熱溶融させた、1,000~10,000の範囲の数平均分子量 (Mn) を有し、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー (A) と、ジオール (B) とを混合させて得られた液状混合物を基材

5



上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させて得られたポリウレタン発泡体シートに、第三の基材を貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、

52

前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基当量に対する、前記ジオール(B)の活性水素原子含有基当量の比[イソシアネート基当量/活性水素原子含有基当量]が、1.5~20.0の範囲であることを特徴とする積層体シートの製造方法。

- 9. (補正後) 加熱溶融させた、1,000~10,000の範囲の数平均分子量 (Mn) を有し、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A) と、ジオール(B) とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に第三の基材を貼り合わせて得られた積層体に、水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させる積層体シートの製造方法であって、
- 15 前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基当量に対する、前記ジオール(B)の活性水素原子含有基当量の比[イソシアネート基当量/活性水素原子含有基当量]が、1.5~20.0の範囲であることを特徴とする積層体シートの製造方法。
- 20 10. (補正後) 加熱溶融させた、1,000~10,000の範囲の数平均分子 量(Mn)を有し、分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタン プレポリマー(A)と、ジオール(B)とを混合させて得られた液状混合物を、 第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成 し、前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材のいずれか一方を剥離して、
- 25 前記シート状物の剥離面及び/又は剥離されずに残っている前記第一又は第二の 離型性基材に水蒸気を接触させて、前記シート状物を水発泡させて得られたポリ ウレタン発泡体シートの前記第一又は第二の離型性基材を剥離した面に、第三の 基材を貼り合わせる積層体シートの製造方法であって、

前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)のイソシアネート基当量に対す

る、前記ジオール (B) の活性水素原子含有基当量の比[イソシアネート基当量 /活性水素原子含有基当量]が、1.5~20.0の範囲であることを特徴とす る積層体シートの製造方法。

- 5 11. (補正後) 前記液状混合物が、前記加熱溶融させたホットメルトウレタン プレポリマー(A)、前記ジオール(B)と、さらにウレタン化触媒(C)を混 合させて得られたものである請求項8ないし10の何れか一項に記載の積層体シ ートの製造方法。
- 10 12. (補正後) 前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A) が、加水分解性 アルコキシシリル基をも有するホットメルトウレタンプレポリマー(a-2)で ある、請求項8ないし10の何れか一項に記載の積層体シートの製造方法。
- 13. (補正後) 前記ホットメルトウレタンプレポリマー (A) におけるイソシ 7ネート基含有量が0.5~10.0重量%の範囲である、請求項8ないし10 の何れか一項に記載の積層体シートの製造方法。
  - 14. (削除)
- 20 15. (削除)

5

10

25

#### 条約19条に基づく説明書

54

請求の範囲第1項から第3項および第8項から第10項はいずれも、ホットメルトウレタンプレポリマー(A)の数平均分子量(Mn)が1,000~10,00であること、化合物(B)がジオールであること、(A)のイソシアネート基当量に対するジオール(B)の活性水素原子含有基当量の比が1.5~20.0であることを明確にした。

本発明によれば、人体や環境問題に対して有害な有機溶剤を使用する必要がないうえ、有機溶剤の乾燥や抽出が不要となり、有機溶剤の除去に要するエネルギー消費量を低減できる。また、本発明ではジオール(B)を使用するから、(A)が有するイソシアネート基との反応が緩やかであり、反応速度を制御し易い。さらに、液状混合物の粘度が適度に上昇するから、水発泡させた際の発泡休シート内での泡を固定化することに優れ、得られる発泡体シートの柔軟性、機械的強度及び各種耐久性が高められる。

15 JP2003-277459AおよびJP2001-2752Aは、有機溶剤 を使用する点で本発明と異なる。したがって、いずれも本発明の効果は得られない。有機溶剤に溶解するウレタンプレポリマーは、本発明で使用するウレタンプレポリマー(A)とは分子量等が異なる。また、JP2003-277459A は本発明の優先日より後に公開されている。

20 JP53-74573AおよびJP53-8664Aは、ジオールを使用していない。したがって、いずれも本発明の効果は得られない。

JP2002-249534AおよびJP2002-348347Aは、機械 発泡を使用しており、本発明の水発泡と異なる。さらに、JP2002-348 347Aは、ジオールを使用していない。したがって、いずれも本発明の効果は 得られない。